

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075528 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 220/52, A61K 7/06, 7/50 (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002367
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 9 日 (09.02.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-032203 2004 年 2 月 9 日 (09.02.2004) JP
特願2005-016988 2005 年 1 月 25 日 (25.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 與田 祥也 (YODA, Shoya) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 樋渡 智章 (HIWATASHI, Tomoaki) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 與田 裕子 (YODA, Yuko) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学科学技術研究センター内 Mie (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-SOLUBLE RESIN, COSMETIC HAIR PREPARATION CONTAINING THE SAME, AND SILICONE OIL ADSORPTION AID

(54) 発明の名称: 水溶性樹脂及びこれを含有する毛髪化粧料、ならびにシリコンオイル吸着助剤

(57) Abstract: A water-soluble resin which, when used in, e.g., a cosmetic hair preparation containing an anionic surfactant, produces a conditioning effect. The water-soluble resin has a structure corresponding to a copolymer of a monomer mixture comprising (A) a vinyl monomer having hydroxy and an amide bond and (B) a vinyl monomer having a cationic group.

(57) 要約: 例えば、アニオン界面活性剤を含有する毛髪化粧料等に用いたときに、コンディショニング効果を与える水溶性樹脂を提供する。水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) と、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) とを含む単量体混合物の共重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂。



WO 2005/075528 A1

明 細 書

水溶性樹脂及びこれを含む毛髪化粧料、
ならびにシリコンオイル吸着助剤

技術分野

本発明は水溶性樹脂に関するものであり、特にアニオン界面活性剤を含む毛髪化粧料等に用いたときに、この毛髪化粧料で処理された毛髪に、濯ぎの際の良好な指通り性、及び乾燥後のなめらかさ、サラサラ感等のコンディショニング効果を与える水溶性樹脂に関するものである。

背景技術

シャンプー、リンス、トリートメント剤、セット剤などの毛髪化粧料には、洗髪時の濯ぎの際の指通り性、洗浄後の毛髪の櫛通り性や柔軟性その他の感触性を改良するために、コンディショニング剤が配合されている。例えばシャンプーにはコンディショニング剤として、カチオン化ヒドロキシセルロース、カチオン化グアーガム、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド・アクリルアミド共重合体等を配合することが知られている。

しかしながら、カチオン化ヒドロキシセルロース等を配合したシャンプーは、濯ぎの際の指通り性は良いものの、乾燥後の毛髪がごわついたかたい感触となる場合がある。そのため、これを改良するためにオイルの添加や併用する界面活性剤などが検討されている。なかでも、シリコン油を添加することにより乾燥後の感触は大きく変化することが知られている（例えば、特開 2003-212733 号公報参照）。

また、コンディショニング剤は毛髪に吸着することが必須であるため、適度な吸着性をもちつつ、濯ぎ時に洗い流されることなくコンディショ

ニング効果を持続し、べたつき感、ぬるつき感を改良したコンディショニング剤としてアミノ酸変性カチオン化ポリマーが提案されている（例えば、特開 2003-34704 号公報参照）。

発明の開示

しかしながら、本発明者等の検討によると更に高いコンディショニング効果を求められる場合があった。また、毛髪化粧料にシリコン油を添加する場合も、毛髪に十分な量のシリコン油を付着させるためには、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース等を多く添加する必要があるため、同時にゴワツキ感も与えてしまう場合があった。また、脱色、染毛等で傷んだ毛髪（以下「ダメージ毛」と記す場合がある）の場合、シリコン油の吸着量が少なくなる場合があり、十分なコンディショニング効果が得られなかった。

本発明は、上記課題を解決することを目的としたものであって、例えば、アニオン界面活性剤を含有する毛髪化粧料等に用いたときに、コンディショニング効果を与える水溶性樹脂を提供することを目的とする。

本発明者等は上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体と、カチオン性基を有するビニル系単量体の共重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂を含有する毛髪化粧料が、良好なコンディショニング効果を示し、またシリコン油を併用した場合シリコン油の吸着量が上がることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の要旨は、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体（A）と、カチオン性基を有するビニル系単量体（B）とを含む単量体混合物の重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂に存する。

さらに本発明のもう一つの要旨は、上記水溶性樹脂と、アニオン界面

活性剤及び水を含む毛髪化粧料に存する。

本発明は、具体的には、以下の手段により達成された。

(1) 水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) と、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) とを含む単量体混合物の共重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂。

(2) 水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) が、式 (1) で表されるものである (1) に記載の水溶性樹脂。

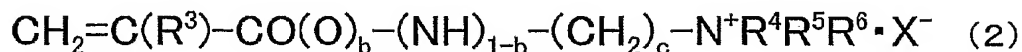


(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す。a は 1 ～ 4 の整数を表す。)

(3) 式 (1) における a が 2 である、(2) に記載の水溶性樹脂。

(4) 水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) がヒドロキシエチルアクリルアミドまたはヒドロキシエチルメタクリルアミドである (1) 乃至 (3) のいずれかに記載の水溶性樹脂。

(5) カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) が、式 (2) で表されるものである (1) 乃至 (4) のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂。



(式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ～ 24 のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 R^6 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 24 のアルキル基若しくはアリール基若しくはアラルキル基または $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\cdot\text{Y}^-$ を表し、 $\text{R}^7\sim\text{R}^9$ はそれぞれ独立して炭素原子数

1 ～ 2 4 のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。X⁻及びY⁻は、それぞれ独立して陰イオンを表す。bは0または1を表す。cは1～10の整数を表す。)

(6) カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) がメタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、アクロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリドおよびメタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリドからなる群の少なくとも一種である、(1) 乃至 (5) のいずれか1項に記載の水溶性樹脂。

(7) 前記水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) と、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) とを含む単量体混合物は、20～90重量%の水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) と、10～80重量%のカチオン性基を有するビニル系単量体 (B) を含む、(1) 乃至 (6) のいずれか1項に記載の水溶性樹脂。

(8) 重量平均分子量が5,000～5,000,000である(1)乃至(7)のいずれか1項に記載の水溶性樹脂。

(9) 前記水溶性樹脂は、5重量%以上の濃度の水溶液を形成できることを特徴とする(1)乃至(8)のいずれか1項に記載の水溶性樹脂。

(10) 水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) がヒドロキシエチルアクリルアミドであり、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) がメタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、アクロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリドおよびメタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリドからなる群の少なくとも一種である、(1) 乃至 (9) のいずれか1項に記載の水溶性樹脂。

(11) (1) 乃至 (10) のいずれか1項に記載の水溶性樹脂を含有す

る毛髪化粧料。

(12) 更にアニオン界面活性剤を含有する(11)に記載の毛髪化粧料。

(13) 前記水溶性樹脂0.05～5重量%及びアニオン界面活性剤5～40重量%を含有する水溶液である(12)に記載の毛髪化粧料。

(14) (1)乃至(10)のいずれか1項に記載の水溶性樹脂からなるシリコンオイル吸着助剤。

発明の詳細な説明

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。また、本発明の濃度は特に述べない限り、25℃におけるものを示している。

本発明に係る水溶性樹脂は、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)と、カチオン性基を有するビニル系単量体(B)とを含む単量体混合物の共重合体に相当する構造を有する。水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)としては、式(1)で表されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド系(ここで「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタクリルを表す)の単量体を用いるのが好ましい。



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す。 a は1～4の整数を表す。)

ここで、 R^1 は水素原子が好ましい。 R^2 は水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。 a は2が好ましい。

式(1)で表される水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)としては、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド類が挙げられる。なかでも単量体の水への溶解性、及び得られた重合体の水への溶解性が高いことからN-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドが好ましい。

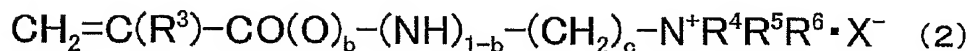
水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)に相当する構造単位は、共重合体中に20～90重量%含有することが好ましい。更に好ましくは30～80重量%、特に好ましくは40～70重量%である。水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)に相当する構成単位は、アミド結合部分に由来する水素結合の作用により、毛髪に吸着する効果が増大すると考えられる。

また、毛髪化粧料にアニオン界面活性剤を併用する場合、該アニオン界面活性剤と本発明の水溶性樹脂との複合体が形成され、洗髪や濯ぎの際にこの複合体が析出し、毛髪に付着すると考えられるが、本発明の水溶性樹脂では、共重合体中のカチオン性基を有するビニル系単量体(B)に相当する構造単位と、併用されているアニオン界面活性剤とがコンプレックスを形成した後も、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)に相当する構成単位の有する親水性により共重合体の水溶性が保たれる。

水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)に相当する構成単位を共重合体中の20重量%以上とすることにより、毛髪等への吸着力をより効果的に保つことができ、さらに、乾燥後のなめらかさ、サラサラ感がより向上する。また、90重量%以下とすることにより、カチ

オン性基を有するビニル系単量体（B）に相当する構成単位の含量がより十分に保たれ、アニオン界面活性剤とより十分なコンプレックスを形成でき、毛髪への吸着量が向上し、濯ぎ時のなめらかさ等により効果的である。

カチオン性基を有するビニル系単量体（B）としては、N，N－ジメチル－N，N－ジアリルアンモニウムクロライド等のジアリル系4級アンモニウム塩や、N－メタクリロイルオキシエチル－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロライド等の（メタ）アクリルエステル系4級アンモニウム塩や、N－メタクリロイルアミノプロピル－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロライド等の（メタ）アクリルアミド系4級アンモニウム塩、L－アルギニンとグリシジルメタクリレートの反応物等のアミノ酸系のカチオン種などが例示でき、この中でも、（メタ）アクリル系4級アンモニウム塩単量体がより好ましい。特に式（2）で表される（メタ）アクリル系4級アンモニウム塩単量体が、好ましい。



（式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数1～24のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 R^6 は水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基または $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\cdot\text{Y}^-$ を表し、 $\text{R}^7\sim\text{R}^9$ はそれぞれ独立して炭素原子数1～24のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。 X^- 及び Y^- は、それぞれ独立して陰イオンを表す。 b は0または1を表す。 c は1～10の整数を表す。）

R³は、メチル基が好ましく、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立してメチル基またはエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。R⁶はメチル基、エチル基またはブチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。R⁷～R⁹はそれぞれ独立してメチル基またはエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。X⁻及びY⁻で表される陰イオンとしては、それぞれ独立して塩素イオン、酸素イオンまたは臭素イオンが好ましい。bは0が好ましく、cは1～5の整数が好ましく、3がより好ましい。

式(2)で表されるカチオン性基を有するビニル系単量体のいくつかを例示すると、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N-エチル-N, N-ジメチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリエチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-[3-{N'-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N', N'-ジメチルアンモニウム}-2-ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-[3-{N'-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N', N'-ジエチルアンモニウム}-2-ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリエチルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する(メタ)アクリル酸エステル類；N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N-エチル-N, N-ジメチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N-ジエチル-N-メチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N-ジエチル-N-メチルアンモニウム=モノメチル硫酸塩、N-[3-{N'-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-

N', N' - ジメチルアンモニウム} - 2 - ヒドロキシプロピル] - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロライド、N - [3 - {N' - (メタ) アクリロイルアミノプロピル - N', N' - ジエチルアンモニウム} - 2 - ヒドロキシプロピル] - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する (メタ) アクリルアミド類等が挙げられる。

なかでも、N - (メタ) アクリロイルオキシエチル - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロライド、N - (メタ) アクリロイルアミノプロピル - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロライドが好ましく用いられ、特に N - (メタ) アクリロイルアミノプロピル - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロライドが好ましい。

また、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) の共重合体に相当する構造は、例えば、式 (3) で表されるカチオン性基を有するビニル系単量体の前駆体を共重合させた後に、カチオン化剤により、対応するカチオン基を有する構造に変換することにより得ることができる。



(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 、 b 、 c は式 (2) におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同義である。)

カチオン性ビニル単量体前駆体としては、例えば、N - (メタ) アクリロイルオキシエチル - N, N - ジメチルアミン、N - (メタ) アクリロイルオキシエチル - N, N - ジエチルアミン等の三級アミンを有する (メタ) アクリル酸エステル類；N - (メタ) アクリロイルアミノプロピル - N, N - ジメチルアミン、N - (メタ) アクリロイルアミノプロ

ピルーN，N－ジエチルアミン等の三級アミンを有する（メタ）アクリルアミド類などが挙げられる。

カチオン化剤としては、メチルクロリライド等のアルキルハライド及び3－クロロ－2－ヒドロキシプロピルーN，N，N－トリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン基含有カチオン化剤等が挙げられる。カチオン化反応は、例えば、重合体の溶液にカチオン化剤を添加し、20～100℃、1～20時間の条件で行うことができる。

なお、カチオン性ビニル単量体またはその前駆体は、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

共重合体中のカチオン性基を有するビニル系単量体（B）に相当する構造単位の含量は、10～80重量%であることが好ましい。更に好ましくは20～70重量%、特に好ましくは30～60重量%である。このカチオン性基を有するビニル系単量体（B）に相当する構造単位は、毛髪化粧料中でアニオン界面活性剤が併用された場合、これとコンプレックスを形成し、共重合体を毛髪に付着しやすくするものと考えられる。カチオン性基を有するビニル系単量体（B）に相当する構造単位を10重量%以上にすることにより、アニオン界面活性剤とより十分なコンプレックスを形成でき、例えば、洗髪時の濯ぎ時になめらかさをより効果的に保つことができる。80重量%以下とすることにより、毛髪等への吸着力をより十分に保つことができるため、乾燥後のなめらかさ、サラサラ感をより効果的に保つことができる。

共重合体中には、更に他のビニル系単量体に由来する構造単位を含有させてもよい。但し、共重合体中にアニオン性の官能基が存在すると前述のアニオン界面活性剤とのコンプレックス形成の障害となる場合があるので、アニオン性の官能基の少ないものが好ましく（例えば、全官能

基の 10%以下)、これを実質的に含まないものであれば更に好ましい。ここで、実質的に含まないとは、例えば、pH 3～8においてアニオン性を示さないものをいう。他のビニル系単量体としては、炭素原子数 1～22 のアルコールと (メタ) アクリル酸とのエステルや、炭素原子数 1～22 のアルキルアミンと (メタ) アクリル酸とのアミド、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール等と (メタ) アクリル酸とのモノエステル、更にはこのモノエステルの水酸基がメタノールやエタノール等でエーテル化されたエステル、(メタ) アクロイルモルホリンなどのノニオン性単量体や、ベタイン基含有 (メタ) アクリルエステル、ベタイン基含有 (メタ) アクリルアミドなどの両性単量体、アミノオキシド基含有 (メタ) アクリルエステル、アミノオキシド基含有 (メタ) アクリルアミドなどの半極性単量体、などが挙げられる。

他のビニル系単量体に由来する構造単位の含有量は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において適宜定めることができる。例えば、水溶性樹脂の溶解性や、毛髪化粧料に用いる場合にはコンディショニング効果等を阻害しない範囲で適宜定めることができる。したがって、共重合体中の 30 重量%以下が好ましい。

共重合体中の水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) に相当する構成単位、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) に相当する構成単位、およびその他ビニル系単量体に由来する構成単位の含有量は、水酸基やアミド結合部位の IR 吸収や、水酸基やアミド結合部位、カチオン基に隣接するメチル基の $^1\text{H-NMR}$ 、あるいはそれらの $^{13}\text{C-NMR}$ 等により測定することが出来る。

本発明の水溶性樹脂は、常温、すなわち 25℃で、5 重量%以上の濃度の水溶液を形成し得るもの、すなわち、5 重量%以上の濃度の水溶液

の透過率（550nm）が80%以上あり、水溶液が均一かつ安定のものであるのが好ましい。さらに好ましくは、20重量%以上の濃度の水溶液を形成し得るものである。

本発明に係る水溶性樹脂は、例えば、それぞれの構成単位を与える単量体またはその前駆体を混合し、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の方法により共重合させた後、必要に応じてカチオン化反応を行うことにより製造することができる。

重合反応は親水性溶媒中で行うのが好ましい。親水性溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール等のアルコール系溶媒、水等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。アルコール系溶媒または水を用いることが好ましい。

重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物、過硫酸塩、またはそのレドックス系など、特に限定することなく用いることができる。重合開始剤は全単量体に対して、0.01～5重量%の範囲で用いることが好ましい。

重合反応は、例えば、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、好ましくは30～120℃、より好ましくは40～100℃で1～30時間行うことができる。重合終了後は、生成した共重合体を、溶媒留去、貧溶媒の添加など適宜の手段で反応液から単離するとよい。この共重合体はそのまま、または更に精製して本発明に係る毛髪化粧料等の製造に用いることができる。精製は再沈澱、溶媒洗浄、膜分離など、適宜の手段を必要に応じて組み合わせて行うことができる。

本発明の共重合体の重量平均分子量は5,000～5,000,000が好ましい。より好ましくは10,000～2,000,000であり、更に好ましくは20,000～1,000,000である。重量平均分子量を5,000以上とすることにより、毛髪への吸着力を高くすることができ、コンディショニング効果をより効果的に保つことができる。5,000,000以下とすることにより、粘度を適度に保つことができ、製造上取り扱いがより容易になる。共重合体の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（例えば、展開溶媒として、水／メタノール／酢酸／酢酸ナトリウムを用いる）により測定することができる。

本発明の水溶性樹脂は、毛髪へのシリコンオイル吸着量を増加させ、シリコンオイル吸着助剤として用いるが、毛髪のシリコンオイル吸着量が70ppm以上であることが好ましく、100ppm以上であることがより好ましい。

また、シリコンオイル吸着量は、5000ppm以下が好ましく、2000ppm以下がより好ましい。5000ppm以下とすることにより、乾燥後の毛髪がベタベタするのを抑止でき好ましい。

また、好ましくは、ブリーチ処理された毛髪のシリコンオイル吸着量

が上記範囲である。

本発明の毛髪化粧料は、上記の方法で得られた水溶性樹脂を処方系内に所要量配合することにより調製することができる。毛髪化粧料中に含有される他の成分は特に限定されず、本発明の目的、効果を阻害しない範囲で配合することが可能である。具体的には、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、本発明の水溶性樹脂以外の水溶性高分子、カチオン性高分子、アニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子、油分、パール化剤等である。

例えば、シャンプー等に用いる場合は、上記方法で得られた水溶性樹脂を水に溶解させることにより調製することができる。この場合のアニオン界面活性剤の濃度としては、5～40重量%が好ましく、更に好ましくは10～30重量%である。また、水溶性樹脂の濃度としては、0.05～5重量%が好ましく、更に好ましくは0.1～1重量%である。アニオン界面活性剤及び水溶性樹脂を上記濃度範囲とすることにより、得られた毛髪化粧料中にアニオン界面活性剤と水溶性樹脂との複合体が形成され、洗髪や濯ぎの際にこの複合体が析出し、毛髪に付着することにより良好な指通り性を与える。

アニオン界面活性剤の濃度を5重量%以上とすることにより、毛髪化粧料としての機能をより効果的に発揮でき、逆に40重量%以下とすることにより、粘度を適度に保つことができ、より扱い易くなる。水溶性樹脂の濃度を0.05重量%以上とすることにより、コンディショニング効果がより効果的に発現でき、指通り性等が向上する。

アニオン界面活性剤としては、 α -オレフィンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチルアルキルエーテル硫酸エステル塩、パラフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテ

ルカルボン酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、N-アシル-β-アラニン塩、N-アシルグルタミン酸塩、アシルメチルタウリン酸塩等の毛髪化粧料に常用されているものを用いればよい。これらのアニオン界面活性剤の対イオンとしては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。なお、アニオン界面活性剤は複数種を併用してもよい。

毛髪化粧料中に配合することのできる、その他の任意成分を下記に例示する。

カチオン性界面活性剤として、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。カチオン界面活性剤を配合することにより感触を向上させることができる。カチオン性界面活性剤は、0.1～2重量%含有させることが好ましい。

非イオン界面活性剤として、アルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤として、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルカルボキシベタイン、アルキルスルホベタイン等が挙げられる。これらは、1～10重量%含有させることが好ましい。

本発明の水溶性樹脂以外の水溶性高分子として、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等が挙げられる。カチオン性高分子として、カチオン変性セルロースエーテル誘導体、ポリジメチルジアリルアンモニウムハライド、ジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドのコポリマー等が挙げられる。また、アニオン性高分子として、アクリル酸誘導体（ポリアクリル酸及びその塩、アクリル酸・アクリルア

ミド・アクリル酸エチル共重合体及びその塩等)、メタクリル酸誘導体、クロトン酸誘導体等が、ノニオン性高分子として、アクリル酸誘導体(アクリル酸ヒドロキシエチル・アクリル酸メトキシエチル共重合体、ポリアクリルアミド等)、ビニルピロリドン誘導体(ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体等)が、そして両性高分子として、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体(アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体、アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体等)等が挙げられる。これらは、0.1～1重量%含有させることが好ましい。

油分として、高級アルコール、シリコン油、オリーブ油、ホホバ油、流動パラフィン、脂肪酸アルキルエステル油等が挙げられる。なかでも、シリコン油を配合すると、乾燥後のサラサラ感が向上するため特に有効であり、シリコン油としては不揮発性のポリジメチルシロキサン類を使用することが望ましい。油分は、0.1～3重量%含有させることが好ましい。

パール化剤として、脂肪酸エチレングリコール等、懸濁剤としてはポリスチレン乳化物等が挙げられる。これらは、0.1～2重量%含有させることが好ましい。

その他の成分として、動植物の天然エキス及びその誘導体、塩化ナトリウム等の無機塩、可溶化剤(エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等)、保湿剤(グリセリン、ソルビトール、マルチトール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ヒアルロン酸等)、酸化防止剤、高級脂肪酸、増粘剤、金属封鎖剤(エデト酸塩等)、pH調整剤、紫外線吸収剤、殺菌剤、防腐剤、色素、香料、起泡増進剤等が本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合できる。

実施例

以下、本発明を実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により限定されるものではない。

<実施例 1>

(共重合体 (1) の製造)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び攪拌装置を備えた反応器に蒸留水 300 重量部、表 1 (共重合体 (1)) の単量体及び蒸留水 100 重量部の単量体混合液を滴下ロートに仕込み、反応器を窒素置換したのち 70℃まで加熱した。2, 2'-アゾビス (2-アミノプロパン) 二塩酸塩 0.5 重量部を反応器に投入後、単量体混合液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後から 4 時間反応させたのち、80℃まで加熱して更に 2 時間反応させた。

得られた共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (装置: 東ソー株式会社製、SC8010, SD8022, RI8020, CO8011, PS8010、カラム: 和光純薬工業株式会社 Wakopak (Wakobeads G-50)、展開溶媒: 水/メタノール/酢酸/酢酸ナトリウム=6/4/0.3/0.41) を用いて重量平均分子量の測定を行い、結果を表 1 に示した。

また、得られた共重合体の水溶性は、25℃で 5 重量%水溶液および 20 重量%水溶液を調製し、その透過率 (550 nm、10 mm ガラスセル) を測定し、下記の規準に従って行った。これらの結果を表 1 に示した。

○: 80%以上

△: 50%以上～80%未満

×: 50%未満

表 1

											5%	20%
共重合 体	単量体組成(重量部)									重量平均 分子量	水溶性	水溶性
	単量体(B)					単量体(A)						
	DMC	DMA AAC	DMA MAC	DAD MAC	GMA Arg	HEAA	NMAA	DMA MAO	HEA			
(1)	20	—	—	—	—	80	—	—	—	450000	○	○
(2)	40	—	—	—	—	60	—	—	—	420000	○	○
(3)	60	—	—	—	—	40	—	—	—	360000	○	○
(4)	—	40	—	—	—	60	—	—	—	400000	○	○
(5)	—	—	40	—	—	60	—	—	—	300000	○	○
(6)	5	—	—	—	—	95	—	—	—	320000	○	○
(7)	90	—	—	—	—	10	—	—	—	500000	○	○
(8)	—	—	—	40	—	60	—	—	—	120000	○	○
(9)	—	—	—	—	40	60	—	—	—	280000	○	○
(10)	—	40	—	—	—	—	60	—	—	300000	○	○
(11)	—	—	40	—	—	—	—	60	—	320000	○	○
(12)	—	40	—	—	—	—	—	—	60	100000	○	○

DMC : N-メタクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド

DMA P A A C : N-アクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド

DMA P M A C : N-メタアクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド

D A D M A C : N, N-ジメチル-N, N-ジアリルアンモニウムクロライド

G M A A r g : L-アルギニンとメタクリル酸グリシジルとの反応物

H E A A : N-ヒドロキシエチルアクリルアミド

N M A A : N-メチロールアクリルアミド

D M A P M A O : N-メタクリロイルアミノプロピル-N, N-ジメチル

アミノオキシド

HEA:ヒドロキシエチルアクリレート

(毛髪化粧料の調製)

表2に記載の樹脂として共重合体(1)を用い、この組成を有するシャンプーを調製した。調製は、まず、シリコン油以外を混合した後、その混合物にシリコン油を配合することにより行った。調製したシャンプーを用いて以下に述べる方法により、泡立ち、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後の柔軟性、シリコン油吸着量を評価した。

表2

処方	固形分としての重量%
樹脂	0.3
アニオン界面活性剤 *1	10
ラウロイルアミドプロピルベタイン	5
シリコン油 *2	2
マーコート550 *3	0.5
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド *4	1
蒸留水	残部(計100)

*1 ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム LES-Na(ライオン社製)

*2 シリコン油エマルジョンBY22029 (東レダウコーニング社製:濃度50%)

*3 ジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドのコポリマー(メルク社製)

*4 ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドアーカードT-28(ライオンケミカル社製)

(毛髪化粧料の評価)

上記の方法によって得られた毛髪化粧料を、後述の方法にて評価した。毛束として未処理毛を使用した際の評価結果を表3に示し、ダメージ毛を使用した際の評価結果を表4に示した。

<実施例2～9>

(共重合体(2)～(9)の製造)

表1(共重合体(2)～(9))に記載の単量体組成を用いたこと以外は、共重合体(1)の製造と同様にして共重合体(2)～共重合体(9)

を製造した。得られた共重合体の重量平均分子量を表 1 に示した。

(毛髪化粧料の調製及び評価)

実施例 1 に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。
評価結果を表 3、表 4 に示す。

<実施例 10>

(共重合体 (10) の製造)

表 1 (共重合体 (10)) に記載の単量体組成を用い、初期に反応器に入れる蒸留水量を 500 重量部としたこと以外は、共重合体 (1) の製造と同様にして共重合体 (10) を製造した。

得られた共重合体の重量平均分子量を表 1 に示した。

(毛髪化粧料の調製及び評価)

実施例 1 に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。
評価結果を表 3、表 4 に示す。

<比較例 1>

(共重合体 (11) の製造)

表 1 (共重合体 (11)) に記載の単量体組成を用いたこと以外は、共重合体 (1) の製造と同様にして共重合体 (11) を製造した。得られた共重合体の重量平均分子量を表 1 に示した。

(毛髪化粧料の調製及び評価)

実施例 1 に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。
評価結果を表 3、表 4 に示す。

<比較例 2>

(共重合体 (12) の製造)

表 1 (共重合体 (12)) に記載の単量体組成を用いて、溶媒としてエタノールを使用し、重合開始剤としてジメチルー 2, 2' -アゾビスイ

ソブチレートを使用したこと以外は、共重合体（１）の製造と同様にして共重合体（１２）を製造した。得られた共重合体は蒸留水を添加しエタノールを留去することにより水溶液にした。得られた共重合体の重量平均分子量を表１に示した。

（毛髪化粧料の調製及び評価）

実施例１に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表３、表４に示す。

<比較例３>

（毛髪化粧料の調製及び評価）

表２に記載の樹脂としてカチオン化ヒドロキシエチルセルロース（カルゴン社製：ＪＲ４００）を用いたこと以外は、実施例１に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表３、表４に示す。

<比較例４>（標準）

（毛髪化粧料の調製及び評価）

表２に記載の樹脂を配合しなかったこと以外は、実施例１に記載の方法と同様に、毛髪化粧料の調製及び評価を行った。評価結果を表３、表４に示す。

<評価方法>

各シャンプー組成物を、用意した毛束に塗布して下記項目をそれぞれ評価した。使用した毛束は、「未処理毛」として、「人毛黒髪（１００％）根本揃え（未処理毛 １０ｇ×３０ｃｍ）；（株）ビューラックス」を使用した。また、「ダメージ毛」として「未処理毛」を下記のブリーチ処理したものをを使用した。ブリーチ処理は、ブリーチ剤として（株）ミルボン製プロマティスブレイブオキシタン６．０（過酸化水素６％クリーム）；１２ｇ、

(株) メロス化学製パウダークリーチMR 2 ; 6 g を混合したものを毛束 1 本に塗布し、30 分放置したのち水洗し、更にポリオキシエチレン (3) ラウロイルエーテル硫酸ナトリウムを塗布して洗浄することにより行った。

(1) 泡立ち

毛束 10 g を 40 °C の流水で水を含ませた後、過剰な水分を落とし、シャンプー 1 g を塗布して泡立てる。このときの泡立ちの早さ及び生成した泡の細かさの程度を 4 段階で評価して点数付けした。

+2 : 標準試料 (樹脂未添加品) に比べて泡立ちの早さ、生成した泡の細かさ共に優れる

+1 : 標準試料に比べて泡立ちの早さ、生成した泡の細かさのどちらかが優れる

0 : 標準試料と同程度

-1 : 標準試料に比べて劣る

(2) すすぎ時のなめらかさ

泡立ち評価の後、40 °C の流水中で毛束をすすいだときの指通りのなめらかさ及びそのなめらかさの持続具合を 4 段階で評価した。

+2 : 標準試料に比べてなめらかさに優れ、なめらかさが 1 分以上持続する

+1 : 標準試料に比べてなめらかさ、持続性のどちらかが優れる

0 : 標準試料と同程度

-1 : 標準試料に比べて劣る

(3) 乾燥後のサラサラ感

すすぎ時のなめらかさ評価後の毛束を、23 °C、60 % RH の恒温室にて一晩乾燥させた後に、毛束のサラサラ感を 4 段階で評価した。

- + 2 : 標準試料に比べてサラサラ感が著しく優れる
- + 1 : 標準試料に比べてサラサラ感が優れる
- 0 : 標準試料と同程度
- 1 : 標準試料に比べて劣る

(4) 乾燥後の柔軟性

サラサラ感を評価した毛束にて、乾燥後の柔軟性を4段階で評価した。

- + 2 : 標準試料に比べてほとんどゴワツキを感じない
- + 1 : 標準試料に比べてゴワツキは少ないが若干感じられる
- 0 : 標準試料と同程度
- 1 : 標準試料に比べて劣る

(5) シリコン油吸着量

毛束 10 g を 40 °C の流水で 30 秒間濡らした後、水滴が落下しなくなるまで水を切り、シャンプー 1 g を塗布して櫛で 1 分間、100 回とかして泡立てる。これを 40 °C の流水中で 30 秒間濯いだ後一晩乾燥させる。この処理を 2 回繰り返した後、毛髪に吸着したシリコン油を抽出して抽出液の NMR 測定 (1H-NMR により、Si-CH₃ の H を定量) により吸着量を評価した。

なお、抽出は毛束をクロロホルム/メタノール = 4/1 の溶媒に浸して超音波処理し、溶媒を減圧乾燥後、重クロロホルムに溶解し、内部標準としてテレフタル酸ジメチルを添加して濃度を求めた。

表 3

未処理毛での評価結果

	樹脂 (表2中)	泡立ち	すすぎ時の なめらかさ	乾燥後の サラサラ感	乾燥後の 柔軟性	シリコン油 吸着量 (ppm)
実施例1	共重合体 (1)	+2	+1	+2	+2	500
実施例2	共重合体 (2)	+2	+1	+2	+2	700
実施例3	共重合体 (3)	+2	+1	+2	+1	680
実施例4	共重合体 (4)	+2	+2	+2	+2	800
実施例5	共重合体 (5)	+2	+2	+2	+2	750
実施例6	共重合体 (6)	+1	+1	+1	+2	400
実施例7	共重合体 (7)	+2	+1	+2	+1	420
実施例8	共重合体 (8)	+2	+1	+1	+1	350
実施例9	共重合体 (9)	+2	+1	+1	+1	350
実施例10	共重合体(1 0)	+2	+2	+1	+1	400
比較例1	共重合体(1 1)	+2	+2	+2	+2	700
比較例2	共重合体(1 2)	0	-1	-1	-1	280
比較例3	JR400	+2	+2	+1	-1	750
比較例4 (標準)	(無)	0	0	0	0	300

JR400: カチオン化ヒドロキシエチルセルロース

表中「(無)」は樹脂を配合しないことを表す。

表 4

ダメージ毛での評価結果

	樹脂 (表2中)	泡立ち	すすぎ時の なめらかさ	乾燥後の サラサラ感	乾燥後の 柔軟性	シリコン油 吸着量 (ppm)
実施例1	共重合体 (1)	+2	+1	+2	+2	200
実施例2	共重合体 (2)	+2	+1	+2	+2	300
実施例3	共重合体 (3)	+2	+1	+2	+1	250
実施例4	共重合体 (4)	+2	+2	+2	+2	400
実施例5	共重合体 (5)	+2	+2	+2	+2	300
実施例6	共重合体 (6)	+1	+1	+1	+1	120
実施例7	共重合体 (7)	+2	+1	+1	+1	150
実施例8	共重合体 (8)	+2	0	+1	+1	80
実施例9	共重合体 (9)	+2	+1	+1	0	90
実施例10	共重合体(1 0)	+2	0	+1	0	70
比較例1	共重合体(1 1)	+2	+1	0	+1	50
比較例2	共重合体(1 2)	0	-1	-1	-1	45
比較例3	JR400	+2	+1	0	-1	60
比較例4	(無)	0	0	0	0	50

< 結果の評価 >

1) 総合的に評価すると、実施例1～5が最も好ましく、実施例6および7が次に好ましく、実施例8～10がその次に好ましいものが得られた。

2) 比較例1は、水溶性樹脂の製造にN-メタクリロイルアミノプロピル-N, N-ジメチルアミンオキシドを用いているため、水溶性樹脂の構造単位に水酸基を有していない。そのため、ダメージ毛でのシリコン

油吸着量が低く、乾燥後のサラサラ感が劣っている。

3) 比較例 2 は、水溶性樹脂の製造にヒドロキシエチルアクリレートを用いているため、水溶性樹脂の構造単位にアミド結合を有していない。そのため、未処理毛、ダメージ毛とも泡立ち、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後の柔軟性、シリコン油吸着量が劣っている。

4) 比較例 3 は、水溶性樹脂としてアミド結合を有していないカチオン化ヒドロキシエチルセルロースを用いているため、未処理毛、ダメージ毛とも乾燥後の柔軟性が劣っている。

5) 比較例 4 (標準試料) は、樹脂を配合していないので本発明の水溶性樹脂を配合した毛髪化粧料に比べ未処理毛、ダメージ毛とも泡立ち、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後の柔軟性、シリコン油吸着量が劣っている。

本発明の水溶性樹脂は、例えば、アニオン界面活性剤を主成分とする毛髪化粧料に用いた場合、この毛髪化粧料で処理された毛髪に、濯ぎの際の良好な指通り性、乾燥後のなめらかさ、サラサラ感、柔軟性等のコンディショニング効果を与える水溶性樹脂が提供され、本発明の工業的価値は顕著である。

発明の効果

本発明の水溶性樹脂は、泡立ち、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後の柔軟性およびシリコン油吸着量にも優れている。そのため、毛髪化粧料に使用したときのコンディショニング効果等に優れている。

請 求 の 範 囲

1. 水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体（A）と、カチオン性基を有するビニル系単量体（B）とを含む単量体混合物の共重合体に相当する構造を有する水溶性樹脂。

2. 水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体（A）が、式（1）で表されるものである請求項1に記載の水溶性樹脂。

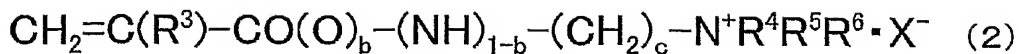


（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基を表す。 a は1～4の整数を表す。）

3. 式（1）における a が2である、請求項2に記載の水溶性樹脂。

4. 水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体（A）がヒドロキシエチルアクリルアミドまたはヒドロキシエチルメタクリルアミドである請求項1乃至3のいずれかに記載の水溶性樹脂。

5. カチオン性基を有するビニル系単量体（B）が、式（2）で表されるものである請求項1乃至4のいずれか1項に記載の水溶性樹脂。



(式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数1～24のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 R^6 は水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基若しくはアリール基若しくはアラルキル基または $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\cdot\text{Y}^-$ を表し、 $\text{R}^7\sim\text{R}^9$ はそれぞれ独立して炭素原子数1～24のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。 X^- 及び Y^- は、それぞれ独立して陰イオンを表す。 b は0または1を表す。 c は1～10の整数を表す。)

6. カチオン性基を有するビニル系単量体(B)がメタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、アクロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリドおよびメタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリドからなる群の少なくとも一種である、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の水溶性樹脂。

7. 前記水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)と、カチオン性基を有するビニル系単量体(B)とを含む単量体混合物は、20～90重量%の水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体(A)と、10～80重量%のカチオン性基を有するビニル系単量体(B)を含む、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の水溶性樹脂。

8. 重量平均分子量が5,000～5,000,000である請求項1

乃至 7 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂。

9. 前記水溶性樹脂は、5 重量%以上の濃度の水溶液を形成できることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂。

10. 水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体 (A) がヒドロキシエチルアクリルアミドであり、カチオン性基を有するビニル系単量体 (B) がメタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、アクロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリドおよびメタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリドからなる群の少なくとも一種である、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂。

11. 請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂を含有する毛髪化粧料。

12. 更にアニオン界面活性剤を含有する請求項 11 に記載の毛髪化粧料。

13. 前記水溶性樹脂 0.05～5 重量%及びアニオン界面活性剤 5～40 重量%を含有する水溶液である請求項 12 に記載の毛髪化粧料。

14. 請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂からなるシリコンオイル吸着助剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F220/52, A61K7/06, 7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F220/52, A61K7/06, 7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-130822 A (Kao Corp.), 18 May, 1999 (18.05.99), Claims; Par. Nos. [0019] to [0048] (Family: none)	1-4, 7-9, 11 12-13
Y	JP 7-69845 A (Helene Curtis, Inc.), 14 March, 1995 (14.03.95), Claims & EP 627217 A2 & AU 9463106 A & NO 9401842 A & CA 2123634 A & US 5417965 A & NZ 260543 A	12-13

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 May, 2005 (09.05.05)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F220/52, A61K7/06, 7/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F220/52, A61K7/06, 7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-130822 A (花王株式会社) 1999. 05. 18, 特許請求の範囲, 段落 【0019】 - 【0048】 (ファミリーなし)	1-4, 7-9, 11 12-13
Y	JP 7-69845 A (ヘルン カチス インコーポレイテッド) 1995. 03. 14, 特許請求の範囲 & EP 627217 A2 & AU 9463106 A & NO 9401842 A & CA 2123634 A & US 5417965 A & NZ 260543 A	12-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 05. 2005

国際調査報告の発送日

24. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

8930